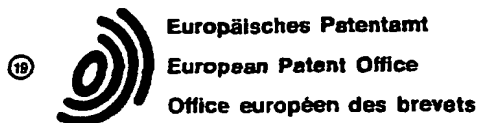


# BEST AVAILABLE COPY



⑪ Numéro de publication:

**0 293 292  
A1**

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑮ Numéro de dépôt: 88401256.8

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 09 D 5/03**  
**C 09 D 3/10, C 08 L 77/00**

⑯ Date de dépôt: 24.05.88

③④ Priorité: 25.05.87 FR 8707345  
④③ Date de publication de la demande:  
30.11.88 Bulletin 88/48  
③④ Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: ATOCHEM  
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10  
F-92800 Puteaux (FR)  
⑦② Inventeur: Lescaut, Pierre  
La Vielle sente du Mascrier  
F-27300 Bernay (FR)

⑤④ Poudres pour revêtement à base de polyamide et substrat portant un tel revêtement.

⑤⑦ L'invention concerne des poudres pour revêtement à base de polyamide.

Ces poudres comprennent, outre le polyamide, au moins un additif choisi parmi les polycondensats phénoliques et les polyalkyl(méth)acrylates.

Les revêtements réalisés au moyen de ces poudres présentent une excellente adhérence aux substrats métalliques.

**EP 0 293 292 A1**

Bundesdruckerei Berlin

## Description

## POUDRES POUR REVETEMENT A BASE DE POLYAMIDE ET SUBSTRATS PORTANT UN TEL REVETEMENT

La présente invention a pour objet une composition pulvérulente à base de polyamide destinée notamment à la réalisation de revêtements par dépôt et fusion de ladite composition sur un substrat. Elle concerne également les substrats ainsi revêtus.

On a déjà décrit (brevet français 2.207.263) des poudres de polyamide ou copolyamide pour revêtement, dont l'adhérence au substrat métallique est améliorée grâce à l'addition, dans la composition de la poudre, d'un corps solide ayant une action dissolvante à chaud sur lesdits polyamides et copolyamides : de tels corps solides peuvent consister en phénols solides, éventuellement combinés à des mono- ou polyisocyanates ou à des isocyanurates.

Dans le brevet américain 4.248.977, on a proposé d'améliorer l'adhérence des poudres polyamides par addition d'une résine époxy réactive et d'un acétal polyvinylique.

La présente invention a pour objet une nouvelle composition pulvérulente à base de polyamide, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend, outre le polyamide, au moins un produit choisi dans le groupe constitué par les polycondensats phénoliques et les polyalkyl(méth)acrylates.

L'invention concerne également les substrats portant au moins sur une partie de leur surface un revêtement formé à partir d'une telle composition.

L'invention concerne plus particulièrement une composition pulvérulente comprenant, pour 100 parties de polyamide :

. de 0 à 40 parties de polycondensat phénolique (A),

. de 0 à 40 parties de polyalkyl(méth)acrylate (B), la quantité totale d'additif (A) + (B) étant au moins égale à 5 parties pour 100 parties de polyamide.

A titre préférentiel, la composition comprend, pour 100 parties de polyamide :

. de 0 à 25 parties de polycondensat phénolique (A),

. de 0 à 25 parties de polyalkyl(méth)acrylate (B), la quantité totale d'additif (A) + (B) étant d'au moins 10 parties.

La taille moyenne des grains ou particules constituant la composition pulvérulente est généralement comprise entre 5 et 500  $\mu\text{m}$  et de préférence comprise entre 10 et 250  $\mu\text{m}$ .

Dans les compositions conformes à l'invention, on peut choisir le polyamide parmi les différentes familles de produits répondant à ce qualificatif.

A titre d'illustration de ces polyamides, on peut citer :

- les polyamides obtenus à partir de lactames ou d'aminoacides dont la chaîne hydrocarbonée possède un nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 20 comme, par exemple, le caprolactame, l'œnantholactame, le dodécanolactame, l'undécanolactame, l'acide amino 11-undécanoïque, l'acide amino 12-dodécanoïque,

- les produits de condensation d'un acid dicarboxylique avec une diamine comme, par exemple, les

polyamides 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 9.6, produits de condensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque-1,12 et de la nonaméthylène diamine avec l'acide adipique,

- les copolyamides résultant de la polymérisation des divers monomères cités ci-dessus.

Parmi ces polyamides on citera tout particulièrement :

- le polyamide 6, obtenu par polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame,

- le polyamide 11, obtenu par polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque,

- le polyamide 12, obtenu par polycondensation de l'acide amino-12 dodécanoïque ou du dodécanolactame et,

- les copolyamides obtenus par la polymérisation de deux ou de trois des monomères cités ci-dessus.

D'une manière générale, la viscosité inhérente (mesurée à 20°C pour une solution à 0,5 g pour 100 ml de metacrésol) des polyamides est comprise entre 0,20 et 2,0.

Ces poudres de polyamides peuvent être obtenues selon des techniques maintenant bien connues, telles que le broyage de granules, la dissolution à chaud des granules dans des solvants et leur précipitation par refroidissement ou encore directement en utilisant des procédés de polymérisation anionique du ou des monomères dans des solvants dans lesquels le polymère se sépare sous forme de poudre.

Au sens de l'invention, l'expression "polycondensat phénolique" désigne le produit résultant de la polycondensation d'un composé ayant au moins un groupement hydroxyle du type phénol et d'un aldéhyde.

Les composés du type phénol précités peuvent notamment être choisis parmi les hydroxybenzoates d'alkyle, les alkylphénols et dialkylphénols, les dihydroxydiphényles et les phénols halogénés. Les hydroxybenzoates peuvent plus précisément consister en produits de réaction d'acide o-, m-, ou p-hydroxybenzoïque ou d'acide salicylique et d'un alcool renfermant de 1 à 30 atomes de carbone et de préférence de 4 à 18 atomes de carbone.

Les alkylphénols et dialkylphénols peuvent porter des groupements alkyle renfermant de 4 à 30 atomes de carbone.

A titre d'exemples spécifiques des composés ayant au moins un groupement hydroxyle du type phénol, on peut citer notamment, outre le phénol lui-même :

- le butylphénol, l'amylophénol, l'octylphénol, le nonylphénol, le dodécylphénol, le stéarylphénol, le di-undécylphénol, le di-butylphénol, le di-dodécylphénol, le di-stéarylphénol ;

- les o- et p- hydroxybenzoates d'éthyl-2 hexyle, les o- et p-hydroxybenzoates de butyle, les o- et p-hydroxybenzoates d'octyle, les o- et p- hydroxybenzoates de dodécyle, les o- et p- hydroxybenzoates de stéaryle ;

- les monochlorophénols, les dichlorophénols, les monobromophénols.

A titre d'illustration des aldéhydes, on citera notamment le formaldéhyde, le paraformaldéhyde et le benzaldéhyde.

La préparation des polycondensats phénoliques précités est décrite dans la littérature et ne constitue pas en elle-même un objet de l'invention. A titre purement indicatif, cette réaction peut se conduire en présence d'un catalyseur acide (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par exemple), à une température comprise entre 80°C et 180°C, en utilisant environ de 0,5 à 1 mole d'aldéhyde par groupement hydroxyphénolique.

On donne la préférence dans l'invention aux polycondensats phénoliques dont le degré de polycondensation n'excède pas 20 et est, plus précisément, compris entre 5 et 15.

Les polycondensats précités peuvent être mis en oeuvre dans les compositions conformes à l'invention sous forme de poudre dont les dimensions sont aussi proches que possible de celle du polyamide.

Au sens de l'invention, l'expression "polyalkyl(meth)acrylate" désigne le produit résultant de la polymérisation ou copolymérisation d'un ou plusieurs (meth)acrylates d'alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone dans le groupement alkyle du monomère.

A titre d'illustration de tels monomères, on peut citer notamment les esters d'alkyle des acides acrylique et méthacrylique dans lesquels le groupement alkyle dérive d'un alcool aliphatique et est notamment un groupement méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, hexyle, heptyle, octyle, isooctyle, éthyl-2 hexyle.

L'expression "polyalkyl(meth)acrylate" s'étend aussi au produit résultant de la copolymérisation d'un ou plusieurs des monomères précités avec un monomère polymérisable portant ou non un groupement fonctionnel. A titre d'illustration de tels monomères, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques portant au moins une double liaison oléfinique, tel que notamment le styrène, les acides mono- et di-carboxyliques porteurs d'une double liaison oléfinique tels que les acides (meth)acryliques, crotonique, maléique, itaconique, fumarique ; les esters vinyliques renfermant généralement 5 à 15 atomes de carbone tels que les esters vinyliques d'acides versatiques ; les composés à groupement fonctionnel hydroxyle, tel que le (meth)acrylate d'hydroxy-2 éthyle, le (meth)acrylate d'hydroxy-2 propyle, le (meth)acrylate de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle ; les composés à groupement époxy tels que le (meth)acrylate de glycidyle ; le N-méthylol(meth)acrylamide ; les composés à groupement amino tels que le (meth)acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le (meth)acrylate de N-tertiobutylaminoéthyle, le (meth)acrylate de N-tertiobutylaminobutyle.

On utilise en général des polyalkyl(meth)acrylates de masse moléculaire généralement comprise entre 50.000 et 1.500.000 et de préférence entre 250.000 et 1.000.000.

Ces polymères, dont la préparation est décrite dans la littérature et ne constitue pas en soi un objet

de la présente invention, peuvent être mis en oeuvre sous forme de poudre dont la granulométrie est aussi proche que possible de celle du polyamide.

Il va sans dire que, aussi bien pour le polyamide lui-même que pour le polycondensat phénolique et le polyalkyl(meth)acrylate, l'uniformisation recommandée en ce qui concerne la dimension des particules peut être obtenue aussi bien par mélange de produits ayant déjà ladite dimension que par broyage d'un mélange de produits de granulométries différentes. Selon une variante utilisée de préférence, on mélange à sec les différents constituants dont la granulométrie peut être différente puis provoque la fusion de l'ensemble, extrude le produit en résultant et broie à la dimension voulue les granulés obtenus à partir du jonc ainsi extrudé.

Les nouvelles compositions définies ci-avant par leurs constituants essentiels, peuvent renfermer les additifs habituels pour poudres pour revêtement. Parmi ces additifs, et à titre purement indicatif, on pourra mentionner :

- les pigments et colorants tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, les oxydes de fer, cadmium, les colorants organiques,

- les anti-oxydants, tels que l'hydroxyphénylhexaméthylène diamine, le tétrakis [méthylène(di-t-butyl-3,5 hydroxy-4)hydrocinnamate] méthane, le N,N'-hexaméthylène bis(di-t-butyl-3,5 hydroxy-4)hydrocinnamide,

- les stabilisants tels que l'hypophosphite de sodium ou les agents ant U.V.,

- les agents de tension, c'est-à-dire favorisant l'étalement tels que l'oxyde de zinc ou les résines acryliques traitées superficiellement par des composés siliciques ou organosiliciques,

- les charges telles que les silicates d'aluminium, de magnésium, de potassium, le carbonate de calcium ou encore les particules métalliques,

- les plastifiants, tels que le butylbenzène sulfonamide,

- les promoteurs d'adhésion, tels que les polycondensats phénol/épichlorhydrine/glycol, et d'une manière générale tous les additifs minéraux, organiques ou macromoléculaires dont l'emploi est maintenant bien connu pour modifier ou apporter telle ou telle propriété aux revêtements.

Les compositions conformes à l'invention peuvent, d'une manière générale, renfermer jusqu'à 100 % en poids d'additifs par rapport au poids du polyamide, proportion plus généralement comprise entre 10 et 50 %.

Ces compositions peuvent être appliquées sur le substrat par projection électrostatique, en particulier lorsque le substrat est métallique. Dans cette hypothèse, on utilisera avantageusement des substrats en acier, en acier galvanisé, en cuivre, en aluminium ou en alliage d'aluminium.

Selon une technique connue et qui ne constitue pas en elle-même un objet de l'invention, le substrat métallique a pu subir un ou plusieurs des traitements de surface suivants, cette liste n'étant pas limitative : dégraissage grossier, brossage, dégraissage fin, rinçage à chaud, phosphatation, chromatisation, rinçage à froid, rinçage chromique, décapage mécanique, projection d'abrasif.

Le dépôt de la poudre de revêtement peut se faire directement sur le substrat. Selon une variante, ce substrat a pu recevoir un dépôt préalable d'une solution ou suspension de primaire, ledit primaire pouvant par exemple consister en résine époxy et/ou résine phénolique éventuellement associée à un butyral polyvinylique ou en un précondensat époxyphénolique ou encore en une combinaison de ces mélanges et précondensats.

Le dépôt de la composition de poudre se fait généralement sur le primaire après séchage de celui-ci.

D'une manière générale l'épaisseur du revêtement formé à partir des compositions conformes à l'invention est comprise entre 5 et 500  $\mu\text{m}$ .

Le dépôt de la composition à la surface du substrat est suivi d'un chauffage à une température permettant la fusion de la composition de polyamide et la formation d'un revêtement continu. Le chauffage peut en particulier, selon la nature du polyamide mis en oeuvre, être réalisé entre 100 et 300°C, pendant une durée de l'ordre de quelques minutes, par exemple de 1 à 30 mn.

Cette opération est habituellement suivie du refroidissement du revêtement à l'air ou par immersion dans l'eau ou tout autre liquide approprié.

Les revêtements fabriqués à partir des compositions conformes à l'invention présentent un ensemble de propriétés remarquables. Indépendamment de leur excellente adhérence au substrat, ces revêtements présentent une dureté superficielle élevée, une bonne résistance à l'abrasion, à l'eau chaude, au brouillard salin et aux hydrocarbures.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

#### EXEMPLE 1

Une poudre de granulométrie inférieure à 0,1 mm obtenue par broyage de granulés de matière réalisée par mélange à l'état fondu de 100 parties en poids de polyamide 11 de viscosité inhérente de 1 et 20 parties en poids de polyméthyl méthacrylate, est appliquée par le procédé du champ électrostatique sur un substrat en acier dégraissé au solvant chloré.

Le métal, ainsi recouvert de poudre, est élevé en température par passage en étuve réglée à 200°C, pendant une durée de 6 minutes, afin d'assurer par fusion de la poudre, la formation d'un film protecteur continu d'épaisseur 150  $\mu$ .

Après refroidissement, l'ensemble est soumis, dans une chambre fermée, à l'épreuve de projection d'un brouillard d'eau contenant 5 % de NaCl, à la température de 35°C.

Après 500 heures d'épreuve, le revêtement a conservé une bonne adhérence sur l'acier et il n'est observé aucun cloquage ni oxydation.

#### EXEMPLE 2

100 parties en poids de poudre de polyamide 11 de viscosité inhérente de 1, de granulométrie inférieure à 0,1 mm, sont mélangées avec 15 parties en poids de poudre alkylphénol de granulométrie inférieure à 0,05 mm et déposées par projection pneumatique sur l'extérieur d'un tube en acier de 200 mm de diamètre et d'épaisseur de paroi 5 mm, préalablement chauffé à une température de 230°C.

Au contact de la surface métallique chaude, le mélange de poudre fond et réalise un film continu d'épaisseur 350  $\mu$ .

Après refroidissement complet du tube revêtu, celui-ci est disposé horizontalement sur le sol, en exposition continue à l'atmosphère extérieure.

Après 3 ans, il n'est observé aucune modification du revêtement qui est resté adhérent au métal, ce revêtement ne montre aucune altération par oxydation, diminution d'épaisseur ou perforation.

#### EXEMPLE 3

Une poudre de granulométrie inférieure à 0,08 mm, obtenue par broyage d'un mélange à l'état fondu de 100 parties en poids de polyamide 11 de viscosité inhérente de 1, 8 parties en poids de polyméthyl méthacrylate, 11 parties en poids d'alkylphénolique, est déposée par le procédé électrostatique sur la paroi interne d'un tube en acier, préchauffé à 250°C, ayant subi un décapage mécanique donnant une rugosité de 0,05 mm et un dépôt de 0,01 mm de primaire constitué de résine phénolique associée à un butyral vinylique et un chromate de zinc.

L'épaisseur totale du revêtement ainsi obtenu est de 370  $\mu \pm 50 \mu$ .

Dans le tube ainsi obtenu, fermé à ses extrémités par des brides pleines avec joints d'étanchéité, formant un volume de 9 litres, il est placé 5,1 litres d'eau à 3 % de NaCl et 0,9 litre de gazole. L'ensemble est soumis successivement aux pressions de 15 bars par introduction de H<sub>2</sub>S puis 30 bars par introduction de CO<sub>2</sub> et enfin 150 bars par l'introduction de CH<sub>4</sub>.

L'ensemble, tube, fluides et gaz est élevé à la température de 70°C et maintenu pendant 10 jours.

En fin d'essai, la relaxation de la pression est réalisée en 15 minutes, soit une vitesse de décompression de 10 bars/minute.

Ce revêtement déposé sur les parois ne montre aucun changement par décollement, cloquage ou gonflement et le métal sous-jacent ne présente aucun point de corrosion, que ce soit dans la zone contenant la phase liquide ou dans celle de la phase gazeuse.

#### Revendications

1. Composition pulvérulente à base de polyamide, caractérisée en ce qu'elle comprend, outre le polyamide, au moins un produit choisi dans le groupe constitué par les polycondensats phénoliques et les polyalkyl(méth)acrylates.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend, pour 100 parties de polyamide :

. de 0 à 40 parties de polycondensat phénolique (A),

. de 0 à 40 parties de polyalkyl(méth)acrylate (B),

la quantité totale d'additif (A) + (B) étant au

moins égale à 5 parties pour 100 parties de polyamide.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend pour 100 parties de polyamide :

- de 0 à 25 parties de polycondensat phénolique (A),

- de 0 à 25 parties de polyalkyl(meth)acrylate (B),

la quantité totale d'additif (A) + (B) étant d'au moins 10 parties.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le polyamide est choisi dans le groupe constitué par :

- le polyamide 6, obtenu par polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame,

- le polyamide 11, obtenu par polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque,

- le polyamide 12, obtenu par polycondensation de l'acide amino-12 dodécanoïque ou du dodécanolactame et,

- les copolyamides obtenus par la polymérisation de deux ou de trois des monomères cités ci-dessus.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polycondensat phénolique est le produit résultant de la polycondensation d'un composé ayant au moins un groupement hydroxyle du type phénol et d'un aldéhyde.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le composé ayant au moins un groupe hydroxyle du type phénol est choisi parmi hydroxybenzoates d'alkyle, les alkylphénols et dialkylphénols, les dihydroxydiphényles et les phénols halogénés.

7. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'aldéhyde est du formaldéhyde.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le polyalkyl(meth)acrylate résulte de la polymérisation ou copolymérisation d'un ou plusieurs (meth)acrylates d'alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone dans le groupement alkyle du monomère.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le polyalkyl(meth)acrylate résulte de la polymérisation ou copolymérisation d'un ou plusieurs esters d'alkyle des acides acrylique et méthacrylique dans lesquels le groupement alkyle dérive d'un alcool aliphatique et est notamment un groupement méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, hexyle, heptyle, octyle, isooctyle, éthyl-2 hexyle.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de poudre dont la taille moyenne des grains ou particules est comprise entre 5 et 500  $\mu\text{m}$ .

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la taille moyenne des grains ou particules est comprise entre 10 et

250  $\mu\text{m}$ .

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un additif choisi dans le group constitué par les pigments, les colorants, les anti-oxydants, les stabilisants, les agents de tension, les charges, les plastifiants, les promoteurs d'adhésion.

13. Les substrats portant au moins sur une partie de leur surface un revêtement formé à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Substrats revêtus selon la revendication 13, en métal choisi dans le groupe constitué par l'acier, l'acier galvanisé, le cuivre, l'aluminium et les alliages d'aluminium.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 1256

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 65 (C-10)[547], 16 mai 1980, page 77 C 10; & JP-A-55 31 809 (DAINICHI SEIKAN K.K.) 06-03-1980 * Résumé *	1-4	C 09 D 5/03 C 09 D 3/70 C 08 L 77/00
A	DE-A-2 755 169 (BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS) * Revendications 1-10 *	1-4, 8, 9	
A, D	US-A-4 248 977 (W.E. WERTZ) * Revendications *	1-4	
A	EP-A-0 033 592 (ICI) * Revendication 1 *	1-4, 6, 7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 08 L C 09 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-07-1988	Examineur GLANDDIER A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 150 (3.82) (P0412)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**